

887,013

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

氏添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
事項と同一であることを証明する。

is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

願年月日
Year of Application:

1991年 5月24日

願番号
Application Number:

平成 3年特許願第149799号

願人
Applicant(s):

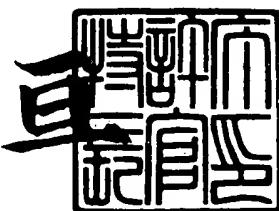
豊田合成株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1992年 4月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

深沢



出証平 04-008698

【書類名】 特許願
 【整理番号】 G-20260
 【提出日】 平成 3年 5月24日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08L 27/00
 【発明の名称】 軟質塩化ビニル樹脂組成物
 【請求項の数】 1
 【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
 【氏名】 杉浦 嗣典
 【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
 【氏名】 小泉 順二
 【特許出願人】
 【識別番号】 000241463
 【氏名又は名称】 豊田合成株式会社
 【代表者】 伴 章二
 【手数料の表示】
 【納付方法】 予納
 【予納台帳番号】 009276
 【納付金額】 14,000円
 【代理人】
 【識別番号】 100079142
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 祥泰
 【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1

03-149799

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005345

【書類名】

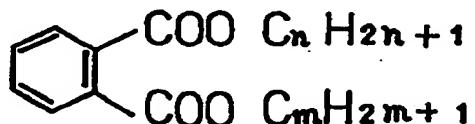
明細書

【発明の名称】 軟質塩化ビニル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル樹脂100重量部と、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタン20～150重量部と、下記の化学構造式を有する複合アルキル・フタル酸エステル（化学構造式中m, nは7～9）60～150重量部とからなることを特徴とする軟質塩化ビニル樹脂組成物。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、実用温度範囲が広く、耐熱性、耐寒性、長期耐久性能に優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、軟化塩化ビニル樹脂は、強靭で軟燃性等に優れるため、ステアリングホイールパッド、アシストグリップ等の自動車用部材、ホース、フィルム、レザー、ガスケット、電線被覆材等に広く利用されている。

上記自動車用部材のうち、例えばステアリングホイールパッド用の軟質塩化ビニル樹脂は、耐熱性、耐移行性、低揮発性に優れた材料であることが要求される

一方、最近安全性向上の観点から、新規仕様のステアリングホイールパッドにエネルギー吸収機構、エアーバッグ機構が採用され、低温領域においてもステアリングホイールパッドが脆化することなく可撓性に富むことが要求される。即ち、上記部材に、軟質塩化ビニル樹脂が従来より有している特性のほかに、低温領域、例えば-40℃付近においても柔軟性を有することが要求される。

【0003】

塩化ビニル樹脂の低温性を改良する手法として可塑剤の混合があり、可塑剤の種類、混合量によりガラス転移点 (T_g) を自由にコントロールできることが知られている。しかしながら、-40℃においても低温柔軟性を付与するためには多量の可塑剤を混合する必要があり、表面べたつき性、耐熱性、可塑剤のブリード・揮発性等に問題がある。

これらの問題を解決する手法として可塑性の一部または全量を耐寒性に優れた熱可塑性エラストマー代替することが知られており、その中でも特に塩化ビニル樹脂との相溶性から熱可塑性ポリウレタン樹脂を混合する提案が多くなされている（特開昭55-116747、52-108454、53-18656、60-92345）。

【0004】

しかしながら、これらの手法においても、耐寒性の改良効果、または耐寒性と耐熱性、耐揮発性、耐ブリード性とのバランスは未だ不十分であり、実用温度範囲が広く耐熱性、耐寒性共に優れた材料は未だ見い出されていない。

これらの点に鑑みて本出願人は、塩化ビニル樹脂に対し熱可塑性ポリウレタン及びセバシン酸系可塑剤を特定割合混合した軟質塩化ビニル樹脂を、先に提案している（特願平1-279455号）。

【0005】

【解決しようとする課題】

ところで、上記軟質塩化ビニル樹脂には次の問題点がある。

即ち、上記出願の軟質塩化ビニル樹脂はガラス転移温度 (T_g) の尺度となる $\tan \delta$ 主分散のピーク温度が-15℃以下で-40℃においても材料の脆化は

認められず、かつ高温時の引張弾性率が高い。そのため、従来の軟質塩化ビニル樹脂に比べ特に-40℃の低温域から100℃の高温域において柔軟性、弾性率等の諸物性に優れる。

しかしながら、本樹脂は熱老化時の揮発減量が大きいため、耐久耐熱性の要求が厳しい上記新規仕様のステアリングホイールパッド等の機能部品には適用できない。

本発明は、かかる上記問題点に鑑みてなされたもので、-40℃から100℃の実用温度範囲において、柔軟で、かつ耐熱性、耐熱老化性、耐光性等の長期耐久性能にも優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題の解決手段】

本発明は、塩化ビニル樹脂100重量部と、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタン20～150重量部と、下記の化学構造式を有する複合アルキル・フタル酸エステル（化学構造式中m、nは7～9）60～150重量部とからなることを特徴とする軟質塩化ビニル樹脂組成物にある。

【化1】

【0007】

本発明において、上記塩化ビニル樹脂は、平均重合度が、例えば700～2500あるものを使用する。平均重合度が700未満の場合には、混練性、分散性が悪く、成形時にフローマーク等を生ずる。一方、平均重合度が2500を越えると成形性が悪くなり、成形品の成形後収縮が大きくなる。また、上記塩化ビニル樹脂としては、架橋レジン、低重合度レジンの併用も可能である。また、上記塩化ビニル樹脂は、平均重合度が1000以上のものが好ましい。この場合には、混練性、分散性等がより良好となる。

【0008】

また、上記熱可塑性ポリウレタンとしては、例えばエステル型のポリオールと、脂肪族のイソシアネートとによってつくられたものを用いる。具体的な原料としては、アジピン酸、1,4-ブタンジオールと、ヘキサメチレジイソシアネートとの組み合わせのものがある。

該熱可塑性ポリウレタンは、上記塩化ビニル樹脂100重量部に対し、20～150重量部を配合する。20重量部未満の場合には、 $\tan \delta$ 主分散のピーク温度が十分にシフトしない。一方、150重量部を越える場合には、硬度調整のため可塑剤の量が増え、その結果、塩化ビニル樹脂と熱可塑性ポリウレタンの粘度差が大きくなる。そのため、熱可塑性ポリウレタンの分散性が悪くなる。

【0009】

また、上記複合アルキル・フタル酸エステル（以下複合APEで表す）は可塑剤であり、上記化学構造式を有し、m, nが7～9のものを用いる。上記m, nが7のものは、ジヘクチルフタレート、m, nが8のものはジオクチルフタレートである。またm, nが10以上のものは、多量添加時において耐光ブレードを起こし好ましくない。上記複合APEは、エステルの部分の直鎖率（ノルマルタイプ）が80%以上であることが好ましい。

該可塑剤は、上記塩化ビニル樹脂100重量部に対し、60～150重量部を配合する。60重量部未満の場合には、成形品の硬度が高くなり、柔軟性に乏しくなる。一方、150重量部を越える場合には、成形品の硬度が低くなり、ブリードするため、実用性に乏しくなる。

【0010】

なお、上記組成物には、フィラーを添加することができる。かかるフィラーとしては、例えばタルク、マイカ（雲母）焼成クレー、カオリンクレー等の板状物のものが好ましい。これにより、耐熱性、更に高温における成形品の変形を防止できる。

該フィーラーは、上記塩化ビニル樹脂100重量部に対し、例えば10～100重量部を配合する。10重量部未満の場合は、成形品の弾性率等の機械的強度が低下し、成形後収縮が大きくなる。一方、100重量部を越えると、成形品の

引張強度、伸び等の物性が低下し、成形性も悪くなる。

【0011】

【作用及び効果】

本発明にかかる軟質塩化ビニル樹脂組成物においては、特定の軟質塩化ビニル樹脂に特定量の熱可塑性ポリウレタンを混合することにより、熱可塑性ポリウレタンが均一に分散され、軟質塩化ビニル樹脂独自の機械的強度に熱可塑性ポリウレタンの有する強韌で弾性等の機械的強度、耐寒性に優れた性質が有効に付加される。

その結果、本組成物の $\tan \delta$ ピーク温度は、 -10°C 以下まで下がり -40°C でも材料の軟質性は保たれ、かつ高温 (100°C) においても弾性率を一定の値以上に維持することができ、従来の軟質塩化ビニル樹脂では得られない特性が見い出される。また、本発明では脂肪族系の熱可塑性ポリウレタンを使用しているため、熱、光の照射により変色しない。

【0012】

更に、本発明においては上記熱可塑性ポリウレタンと、特定の可塑剤を併用することにより耐寒性（ガラス転移温度）と耐熱性（高温時の弾性率）のバランスにおいて相乗効果を得ることができる。

即ち、耐寒性と耐熱性は一般的に相反する特性であり、耐寒性の向上に伴い耐熱性が低下するという負の相関関係にある。この関係は、上記のごとく軟質塩化ビニル樹脂に熱可塑性ポリウレタンを混合することによりかなり改善することができる。しかし、特に可塑剤として直鎖率が 80~100% の複合アルキル・フタル酸エステルを適用した場合、このバランス特性が極めて優れ、従来技術では予期しえない耐寒性、耐熱性を有する組成物が得られる。

【0013】

また、更に上記可塑剤の分子量を示す m 、 n が 7~9 の場合、耐寒性及び耐熱性とのバランス特性に加えて、耐熱老化性、耐光性等の長期耐久性能にも極めて優れた組成物を得ることができる。

本組成物において耐寒性／耐熱性の関係に相乗効果が得られる理由として塩化ビニル樹脂、可塑剤、熱可塑性ポリウレタン樹脂の相互の相溶性が関係している

と考えられる。

即ち、可塑剤は主に塩化ビニル樹脂側に吸収され、塩化ビニル樹脂／可塑剤の均一混合物に熱可塑性ポリウレタンが混合していると予想される。しかし、明確な理由は明らかではないが、上記可塑剤を用いた場合、特に塩化ビニル樹脂／可塑剤の均一混合物と熱可塑性ポリウレタンの相溶性が最適となり、熱可塑性ポリウレタンが極めて均一に混和され、または微細分散しているためと推定される。

以上のごとく、本発明によれば、耐寒性、耐熱性、長期耐久性に優れた軟質塩化ビニル樹脂組成物を提供することができる。

以上のごとく、本発明によれば、環境温度差が大きい所（例えば-40℃～100℃）でも使用できる、耐熱性、耐寒性に優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物を提供することができる。

【0014】

【実施例】

以下、本発明にかかる実施例、及び比較例につき説明する。

各例における成分の配合割合（重量部）、並びに、各種組成物の常温における硬度、引張強度、引張伸び、 $\tan \delta$ ピーク温度（ガラス転移点 T_g の尺度）、100℃における引張り弾性率（ 1 cm^2 当たりのダイン値）、耐光性、耐熱性の測定結果は、表1～表4に示す。

【0015】

また、引張弾性率等の測定値は、テストピース（ $2 \times 5 \times 50 \text{ mm}$ ）を作成して、数回測定した値の平均値である。また、耐光性は、フェード試験の条件として83℃で400時間照射した結果である。また、耐熱性は、80℃で、500時間処理した後の外観検査による結果である。

表1～表4中、PVCは塩化ビニル樹脂、TPUは熱可塑性ポリウレタンである。

まず、実施例11、12を除くすべての実施例は、PVCの平均重合度が1300に相当するものを使用し、またPVCの量を全て100重量部配合した。一方、比較例においても、上記PVCは実施例と同様にした。

【0016】

また、熱可塑性ポリウレタンの配合量に関しては、実施例1～6以外は脂肪族系のものを、50重量部配合した。一方、比較例においては、C3及びC5以外は50重量部配合した。C3は、上記熱可塑性ポリウレタンを配合していない。また、C1、C2、C4、C7、C8、C9、C10については脂肪族系TPUを使用した。また、C6については芳香族系TPUで、ポリオール成分がエーテルのものを使用した。C5については脂肪族系ポリウレタン単体を用いた。

また、可塑剤に関しては、n-DOP（ノルマル・ジオクチル・フタレート、前記化学構造式のm, n=8, 花王株式会社製）、又は商品名リネボールフタレート（上記m, n=7～9, PL100三菱瓦斯化学株式会社製）を用いた。また、比較例のC4ではリネボールフタレート（m, n=9～11, PL200）（同会社製）を使用し、C1ではDOP（東邦理化株式会社製）を使用した。また、比較例C2では、DBS（三建化工株式会社製）を使用した。C-7は、DOA（東邦理化株式会社製）を使用した。C8は、リネボールフタレート（上記m, n=10～14, RH100, 同社製）を用いた。C9は、DIDP（同社製）を使用した。また、C10ではDNDP（花王株式会社製）を用いた。また、C5は、可塑剤を使用していない。

【0017】

なお、上記配合の熱可塑性ポリウレタンは、重合後のペレットを熱入れ処理した後再度ペレット化したものを使用した。上記熱入れ処理とは、180～200℃で押出機等による加熱処理をいう。これにより、上記熱可塑性ポリウレタンは透明状態となり、軟質塩化ビニル樹脂との混練加工性が向上する。

次に上記の測定結果について説明する。

硬度に関しては、表1及び表2より知られるごとく、実施例6以外はいずれも66～74(Hs)と一定しており、好適な硬度を示した。なお、実施例6は硬度が80(Hs)と若干高い値を示した。

【0018】

一方、比較例C5は表3より知られるごとく、92(Hs)であり、ソフト感が失われていることが判る。

次に、ガラス転移点Tgの尺度となるtanδ主分散のピーク温度に関しては

、実施例1～12は、-17℃～-43℃と低く、かなりの低温域まで広がっている。これに対し、比較例C1, C3, C9のtan δ主分散のピーク温度は-10℃以上と高いため、低温特性が悪く、材料が脆化状態となることが知られる。

そして、100℃における引張弾性率に関しては、実施例はいずれも実用強度の最低値である 1×10^7 dyn/cm²を保っているが、好ましくは 1.5×10^7 dyn/cm²以上の弾性率を保つことが良い。

【0019】

また、耐光性については、実施例の全てが良好であり、比較例C4, C8, C10はブリードが発生し、耐光性に優れなかった。

また、耐熱性については、実施例の全てが良好である。これに対し、比較例C1, C2, C7は可塑剤の揮発減量が大きく実用性に問題がある。

なお、表中○印は、耐光性、耐熱性良好を示し、また×印は耐光性、耐熱性の不良を示す。

塩化ビニル樹脂の重合度が1300、熱可塑性ポリウレタンの配合量が50重量部の配合系で可塑剤の種類を変えた場合の耐寒性（ガラス転移点）と耐熱性（100℃での引張弾性率）の関係を図1に示す。

【0020】

図1より知られるごとく、可塑剤として直鎖率80～100%，分子量を示すm, nが7～11のアルキル・フタル酸エステルの場合、耐寒性と耐熱性のバランスが特に良好であり、かつn, mが7～9の場合、耐光性も優れていることが判る。

以上により、本発明によれば、実用温度範囲を、-40℃以下～100℃まで広くした、軟質塩化ビニル樹脂組成物を得ることができる。

したがって、本例によれば、環境温度差が140℃という広い実用温度範囲において、諸物性の変化が比較的少なく、かつ、耐熱性、耐寒性、長期耐久性能に優れた、軟質塩化ビニル樹脂組成物を得ることができる。

【0021】

【表1】

表1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
PVCレジンの重合度	1300	1300	1300	1300	1300	1300
PVCの量(重量部)	100	100	100	100	100	100
脂肪族系TPUの量(重量部)	25	50	75	100	100	100
芳香族系TPUの量(重量部)	—	—	—	—	—	—
TPUポリオール成分	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート
可塑剤の種類	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP	n-DOP
可塑剤の量(重量部)	90	90	90	120	150	60
可塑剤エステル基の直鎖率(%)	100	100	100	100	100	100
フィラーの種類	タルク	タルク	タルク	タルク	タルク	タルク
フィラーの量(重量部)	30	30	30	30	30	30
引張強度(kg/cm)	87	104	120	110	85	170
引張伸び(%)	300	360	410	500	490	480
硬度(Hs)	70	71	72	70	66	80
100°Cでの引張強度率 (×10 ³ dyn/cm)	2.2	2.6	2.9	3.4	3.3	3.7
tan δピーク温度(°C) (T _g の尺度)	-18	-20	-22	-33	-43	-17
耐光性(フェード83°C×400hr.)	○	○	○	○	○	○
耐熱性(80×400hr.)	○	○	○	○	○	○

【0022】

【表2】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
PVCレジンの重合度	1300	1300	1300	1300	700	1800
PVCの量(重量部)	100	100	100	100	100	100
脂肪族系TPUの量(重量部)	50	50	50	50	50	50
芳香族系TPUの量(重量部)	—	—	—	—	—	—
TPUポリオール成分	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート	アジベート
可塑剤の種類	n-DOP	n-DOP	n-DOP	リネボルフダレート Cr _{n-9}	n-DOP	n-DOP
可塑剤の量(重量部)	90	90	90	90	90	90
可塑剤エスチル基の直鎖率(%)	100	100	100	80	100	100
フィラーの種類	—	焼成クレー	マイカ	タルク	タルク	タルク
フィラーの量(重量部)	—	30	30	30	30	30
引張強度(kg/cm ²)	132	116	100	105	74	141
引張伸び(%)	430	350	340	370	280	450
硬度(H _S)	67	71	67	71	68	74
100°Cでの引張弹性率 (×10 ⁴ dyn/cm ²)	1.5	2.3	2.0	3.2	1.5	3.2
tanδピーク温度(°C) (T _g の尺度)	-21	-21	-21	-22	-22	-21
耐光性(フェード83°C×400hr.)	○	○	○	○	○	○
耐熱性(80×400hr.)	○	○	○	○	○	○

表2

【0023】

【表3】

	比 較 例				
	C1	C2	C3	C4	C5
PVCレジンの重量度	1300	1300	1300	1300	—
PVCの量(重量部)	100	100	100	100	—
脂肪族系TPUの量(重量部)	50	50	—	50	100
芳香族系TPUの量(重量部)	—	—	—	—	—
TPUポリオール成分	アジベート	アジベート	—	アジベート	アジベート
可塑剤の種類	DOP	DBS	n-DOP C ₉₋₁₁	リネボル フタレート	—
可塑剤の量(重量部)	90	90	90	90	—
可塑剤エステル基の直鎖率(%)	0	100	100	80	—
フィラーの種類	タルク	タルク	タルク	タルク	—
フィラーの量(重量部)	30	30	30	30	—
引張強度(kg/cm ²)	100	95	54	82	400
引張伸び(%)	370	430	160	270	550
硬度(Hs)	71	66	72	72	92
100°Cでの引張弹性率 (×10 ⁴ dyn/cm ²)	3.0	1.4	1.6	2.9	5.5
tan δビーグ温度(℃) (1gの尺度)	-5	-29	-7	-20	-35
耐光性(フェード83°C×400hr.)	○	○	○	×	○
耐熱性(80×400hr.)	×	×	○	○	○

【0024】

【表4】

	比 較 例				
	C6	C7	C8	C9	C10
PVCレジンの重合度	1300	1300	1300	1300	1300
PVCの量(重量部)	100	100	100	100	100
脂肪族系TPUの量(重量部)	—	50	50	50	50
芳香族系TPUの量(重量部)	50	—	—	—	—
TPUポリオール成分	エーテル	アセバート	アセバート	アセバート	アセバート
可塑剤の種類	n-DOP	DOA	リネボール ブダレート <small>C₁₁₋₁₄</small>	DIDP	DNDP
可塑剤の量(重量部)	90	90	90	90	90
可塑剤エスチル基の直鎖率(%)	100	100	100	100	100
フィラーの種類	タルク	タルク	タルク	タルク	タルク
フィラーの量(重量部)	30	30	30	30	30
引張強度(kg/cm ²)	125	113	101	92	—
引張伸び(%)	430	330	330	300	300
硬度(Hs)	混練	71	70	74	73
100℃での引張弹性率 ($\times 10^4$ dyn/cm ²)	測定不可	1.6	1.9	2.1	2.4
$\tan \delta$ ピーク温度(℃) (T _g の尺度)	—25	-16	-6	-16	-16
耐光性(フェード83℃×400hr.)	○	×	○	×	○
耐熱性(80×400hr.)	○	×	○	○	○

【図面の簡単な説明】**【図1】**

実施例における $\tan \delta$ ピーク温度と 100℃における引張弾性率の関係を示すグラフ。

【符号の説明】

○. . . 実施例,

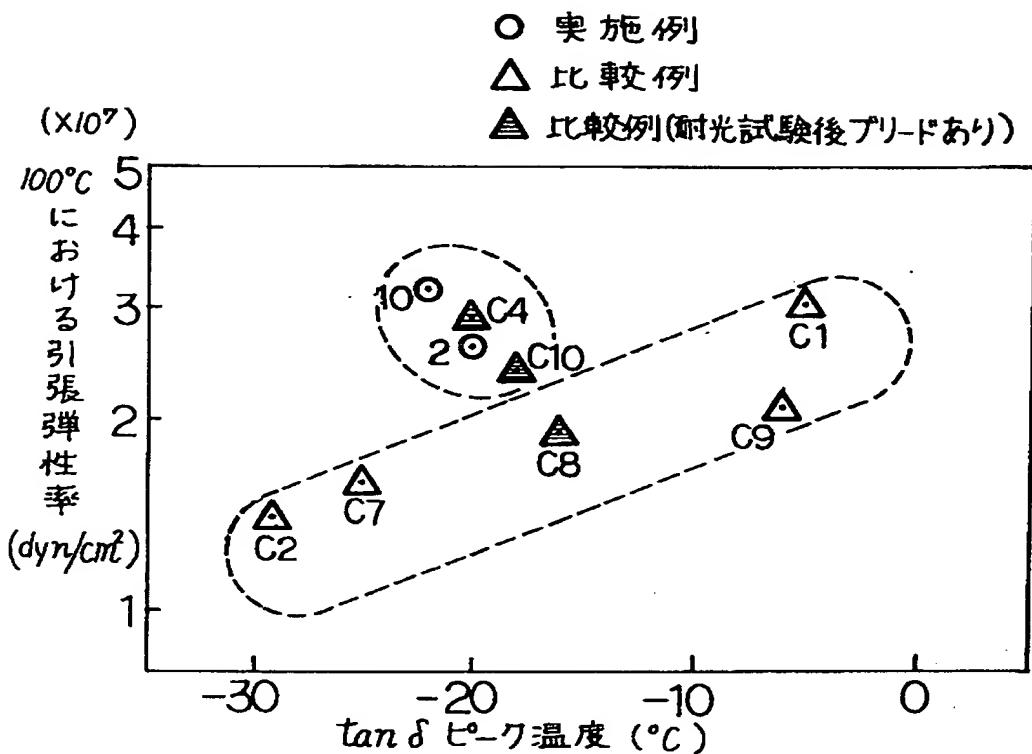
△. . . 比較例,

▲. . . 比較例（耐光試験後ブリードあり）,

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 この軟質塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル樹脂100重量部と、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタン20～150重量部と、ノルマル・ジオクチル・フタレート(n-DOP)等の複合アルキルフタル酸エステル(複合APE)60～150重量部とからなる。

【効果】 上記軟質塩化ビニル樹脂には、脂肪族系の熱可塑性ポリウレタンを特定量配合しているため、かかる熱可塑性ポリウレタンの有する強靭で弾性等の機械強度、耐寒性に優れた性質が付加される。また、可塑剤として複合APEを配合することにより、耐寒性と耐熱性が極めて良好となり、かつ長期耐久性能にも優れる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000241463

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100079142

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名

駅永田ビル 高橋特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

出願人履歴情報

識別番号 [000241463]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地
氏 名 豊田合成株式会社